

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 10-175265

(43)Date of publication of application : 30.06.1998

(51)Int.Cl.

B32B 7/02

H01B 3/30

(21)Application number : 08-339756

(71)Applicant : MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD

(22)Date of filing : 19.12.1996

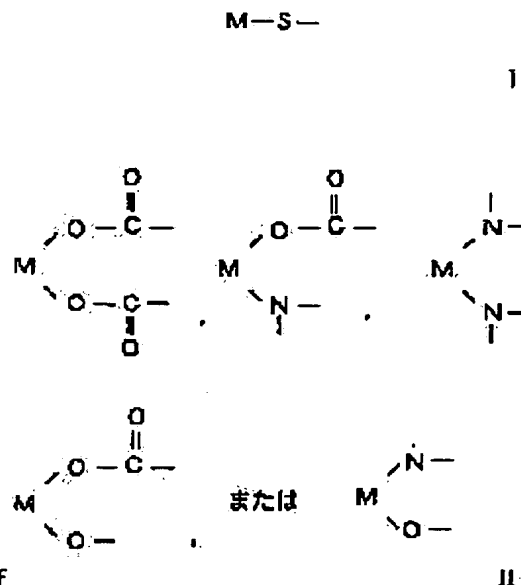
(72)Inventor : TAKEBE YASUO
OTAKE TADASHI
MINO NORIHISA
TAKEZAWA HIROTERU

(54) INSULATING FILM AND ITS MANUFACTURE

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To improve insulating properties for a small film thickness by providing a first layer consisting of molecules immobilized by the transition metal-sulfur bond or the chelate bond such as shown by formula, to the surface of a conductor consisting of the transition metal, and a second layer of a resin bonded by a covalent linkage with the molecule of the first layer, formed on the first layer.

SOLUTION: A first layer consisting of a molecule immobilized by the bonding of a transition metal and sulfur as shown by formula I, or by a chelate bond selected from among linkages as shown by formula II, is formed on the surface of a conductor consisting of the transition metal. Further, a second layer consisting of a resin bonded by a covalent linkage with the molecule of the first layer, is formed on the first layer. (S in sulfur and M is the transition metal). A chemical compound with a functional group which can form the chelate bond is capable of coordinating securely in the metal as an anchor compound. The manufacturing process is to immobilize the anchor compound in high density on the surface of a base and then link the resin to the surface of the compound through the covalent linkage and further, apply the precursor of the resin to the surface of the base to thermally resinify the precursor.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 13.12.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection] 28.04.2005

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平10-175265

(43) 公開日 平成10年(1998) 6月30日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

F I

B 3 2 B 7/02

1 0 4

B 3 2 B 7/02

1 0 4

H 0 1 B 3/30

H 0 1 B 3/30

H

審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 7 頁)

(21) 出願番号

特願平8-339756

(22) 出願日

平成 8 年 (1996) 12 月 19 日

(71) 出願人 000005821

松下電器産業株式会社

大阪府門真市大字門真1006番地

(72) 発明者 武部 安男

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 大竹 忠

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(72) 発明者 美濃 規央

大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内

(74) 代理人 弁理士 東島 隆治 (外 1 名)

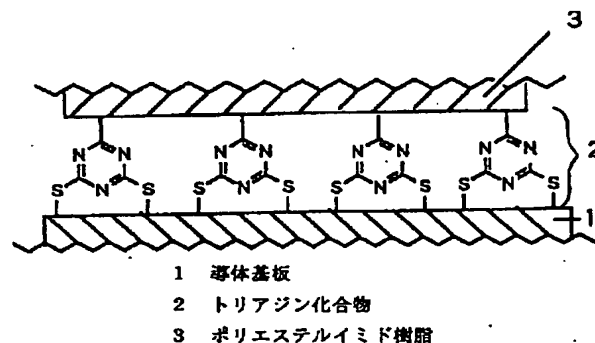
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 絶縁膜及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】 数 μm 以下の膜厚でも良好な絶縁性を保持できる絶縁膜とその製造方法を提供する。

【解決手段】 本発明による絶縁膜は、遷移金属からなる導体表面に、遷移金属-硫黄結合や遷移金属を含むキレート結合などの化学結合によって固定された分子からなる第1の層と、前記第1の層上に前記第1の層の分子と共有結合によって結合した樹脂からなる第2の層とからなる。



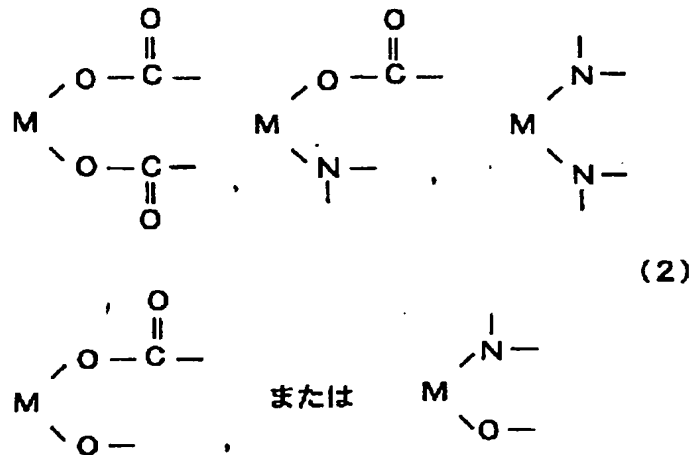
【特許請求の範囲】

【請求項1】 遷移金属からなる導体表面に、式(1)で示される遷移金属-硫黄結合、または式(2)で示される結合から選ばれるキレート結合によって固定された*



* 分子からなる第1の層と、前記第1の層上に、第1の層の分子と共有結合によって結合した樹脂からなる第2の層を具備することを特徴とする絶縁膜。

【化1】

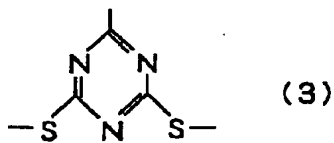


(ただし、Sは硫黄、Mは遷移金属を示す。)

【請求項2】 前記第1の層が、チオール化合物からなる請求項1記載の絶縁膜。

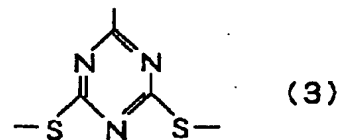
【請求項3】 前記第1の層が、式(3)で示される官能基を有するトリアジン化合物からなる請求項1記載の絶縁膜。

【化2】



※基、または式(4)で示される官能基からなる群より選ばれた少なくとも1つの官能基を有し、かつ式(5)で示される官能基からなる群より選ばれる少なくとも1つの官能基を有する分子を、遷移金属からなる導体表面に接触させ、前記分子を前記基体表面に固定する工程、および前記固定された分子を樹脂で覆う工程を有することを特徴とする絶縁膜の製造方法。

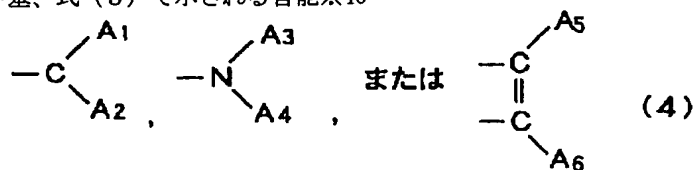
【化3】



【請求項4】 膜の体積抵抗が $10^{12} \Omega \text{cm}$ 以上である請求項1～3のいずれかに記載の絶縁膜。

【請求項5】 メルカプト基、式(3)で示される官能※40

【化4】



(但し、 $A_1 \sim A_6$ は $(\text{CH}_2)_n \text{COOZ}$ (n は0～3、 Z は水素原子または金属原子である。)または $(\text{CH}_2)_m \text{NXY}$ (m は0～2、 X および Y は各々独立に水素原子、炭素数1～8のアルキル基、フェニル基、また

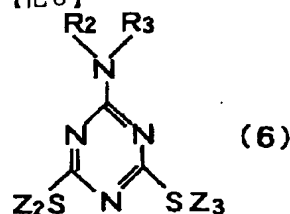
はベンジル基である。)を示す。式(4)中の二重結合は、ベンゼン環またはその他の芳香環の一部でもよい。)

【化5】



* 物が、式（６）で示されるトリアジン化合物である請求項５に記載の絶縁膜の製造方法。

【化6】



20

化、小型化に伴い、電子部品やモータ等の小型化、薄型化、省電力化が望まれており、絶縁膜のさらなる薄膜化が要求されている。しかし、上述の樹脂製テープを張り付ける方法では、テープの耐久性や作業性の制約から絶縁膜の厚さは数 $10\mu\text{m}$ 以上であることが一般的である。また、エナメル線用のワニスの場合、ワニス自体は薄くすることは可能であるが、数 μm 以下になるとピンホールができ易くなり、絶縁性能が悪くなる。さらに、モータのコイルのように高速巻線作業が施される場合には、エナメル線の伸長や屈曲等により、絶縁性が損なわれ易く、膜厚当たりの耐電圧は $1\mu\text{m}$ 当たり 500V 程度に低下する。これは絶縁膜を構成する樹脂が金属上に機械的に付着しているだけであり、外力等により剥離したり移動したりするためである。そこで、本発明は、数 μm 以下の膜厚でも十分な絶縁性を保持し、かつ高速巻線作業等のストレスにも強い絶縁膜及びその製造方法を提供することを目的とする。

30

【0004】

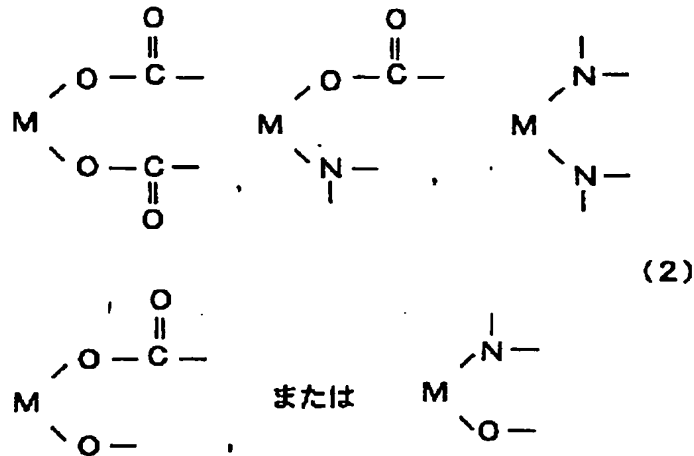
【課題を解決するための手段】本発明による絶縁膜は、遷移金属からなる導体表面に、式（１）で示される遷移金属－硫黄結合、または式（２）で示される結合から選ばれるキレート結合によって固定された分子からなる第１の層と、前記第１の層上に前記第１の層の分子と共有結合によって結合した樹脂からなる第２の層を具備する。

【0005】

【化7】

40

【発明が解決しようとする課題】近年の電子機器の携帯



【0006】(ただし、Sは硫黄、Mは遷移金属を示す。)

【0007】

【発明の実施の形態】絶縁膜を構成する樹脂自身が導体表面に強固に固定されていれば、ピンホールが発生しにくく、かつ伸長や屈曲等のストレスがかかっても絶縁膜が剥離したり裂けたりすることを防ぐことが可能となる。ここで言う導体とは、金属や酸化錫等の導電性を有する物質のことである。本発明の絶縁膜は、導体と化学結合によって強固に結合する化合物を導体表面に高密度に固定し、さらにその化合物と絶縁膜とを共有結合で強固に接着するものである。以下この導体と化学結合によって強固に結合する化合物をアンカー化合物と呼ぶ。

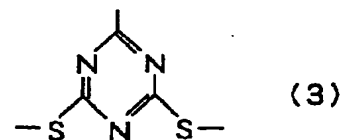
【0008】好ましいアンカー化合物としては、3つの種類がある。第1のグループはチオール化合物であり、第2のグループはトリアジン化合物であり、第3のグループはキレート結合を形成しうる官能基を有する化合物である。チオール化合物とは、メルカプト基やそのアルカリ金属塩を有する化合物であり、例えば、1, 2-ジメルカプトエタン、1, 6-ジメルカプトヘキサン、1, 16-ジメルカプトヘキサデカン、2-メルカプトエタノール、6-メルカプトヘキサノール、16-メルカプトヘキサデカノール、4-メルカプトスチレン、3, 4-ジメルカプトスチレン、6-メルカプトヘキセン、5-アミノ-1, 3, 4-チアジアゾール-2-チ

オール、2-アミノ-ベンゾイミダゾール等が適当である。

【0009】トリアジン化合物とは、式(3)で示されるトリアジン骨格を持つ官能基を有する化合物であり、式(6)で示される化合物が好ましい。例えば、1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリチオール、1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリチオール・モノナトリウム、1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリチオール・ジナトリウム、1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリチオール・トリナトリウム、6-アリル-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオール、6-アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオール、6-メチルアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオール、6-オクチルアミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオール等が適当である。

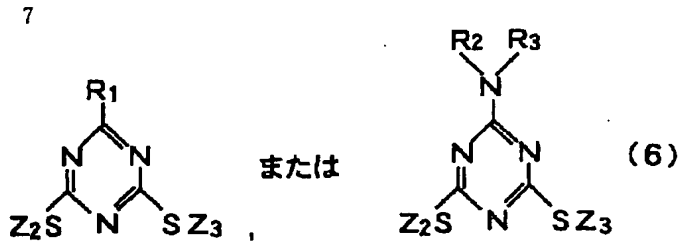
【0010】

【化8】



【0011】

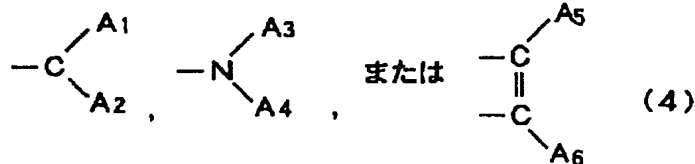
【化9】



【0012】キレート結合を形成しうる官能基を有する化合物とは、式(4)で示される官能基を有する化合物であり、この化合物は、金属に強固に配位する能力を有*10

【0013】

【化10】



【0014】(但し、 $A_1 \sim A_6$ は $(CH_2)_n$ 、 $COOZ$ (n は0~3、 Z は水素原子または金属原子である。)または $(CH_2)_m$ 、 NXY (m は0~2、 X および Y は各々独立に水素原子、炭素数1~8のアルキル基、フェニル基、またはベンジル基である。)を示す。式(4)中の二重結合は、ベンゼン環またはその他の芳香環の一部でもよい。)

キレート結合を形成しうる官能基を有する化合物としては、例えば、アントラニル酸、イタコン酸、シトラコン酸、マレイン酸、4-ヒドロキシアントラニル酸、4-ビニルアントラニル酸、2, 5-ジアミノ安息香酸、ピロメリット酸等が適当である。

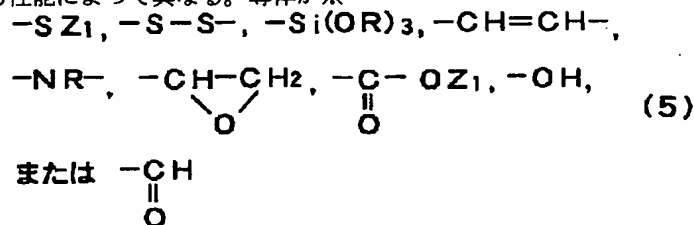
【0015】これらの3種のアンカー化合物のうち、どれが絶縁膜製造時に適しているかは、導体である金属の種類や絶縁膜に要求される性能によって異なる。導体が※

※金や銀の場合には、チオール化合物が最も高密度に固定することができ、導体が銅やニッケルの場合にはトリアジン化合物が最も好適である。その他の多くの金属ではキレート結合を形成しうる官能基を有する化合物が好適である場合が多い。

【0016】さらに、これらのアンカー化合物が、分子内に式(5)に示されるような不飽和基、メルカプト基、ジスルフィド結合、アミノ基、アルコキシシリル基、グリシジル基、カルボキシ基、水酸基、アルデヒド基等を含んでいると、その上に形成する樹脂との間に共有結合を形成して、樹脂を強固に固定することができる。

【0017】

【化11】



【0018】(但し、 Z_1 は水素原子またはアルカリ金属を示す。 R は水素原子または炭素数1~3のアルキル基を示す。)

これらの官能基のうち、どれが好ましいかは、樹脂の分子構造に依存する。樹脂が不飽和基を含む前駆体から作られる場合には、アンカー化合物が不飽和基、メルカプト基またはジスルフィド結合を含むことが好ましい。樹脂がアミノ基を含む前駆体から作られる場合には、アンカー化合物がアルコキシシリル基、カルボキシ基またはアルデヒド基を含むことが好ましい。樹脂がカルボキシ基を含む前駆体から作られる場合には、アンカー化合物がアミノ基または水酸基を含むことが好ましい。

【0019】樹脂とアンカー化合物の組合せの好ましい例は、エポキシ樹脂には、1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリチオールや6-アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオール、1, 6-ジメルカプトヘキサン、2, 5-ジアミノ安息香酸等の組合せが良好である。ポリエステル樹脂やポリエステルイミド樹脂には、1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリチオールや6-アミノ-1, 3, 5-トリアジン-2, 4-ジチオール、1, 6-ジメルカプトヘキサン、2, 5-ジアミノ安息香酸、6-メルカプトヘキサノール、4-ヒドロキシアントラニル酸、ピロメリット酸等の組合せが良好である。

【0020】本発明の絶縁膜の製造方法は、まずアンカー化合物を基体に接触させ、基体表面にアンカー化合物を高密度に固定し、さらにその上に樹脂を形成し、樹脂とアンカー化合物との間を共有結合でつなぐという方法である。アンカー化合物を基体表面へ固定するには、アンカー化合物を適当な溶媒で希釈し、その溶液に導体を浸漬するか、またはその溶液を導体に塗布するのが好適な方法である。溶媒はアンカー化合物を溶かすものであればよく、通常は水、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトン、テトラヒドロフラン、クロロホルムまたはトルエン等が好適に使用できる。濃度は、導体の金属の種類やアンカー化合物の種類、処理時間によって異なる。アンカー化合物が金属と反応しやすい場合には、濃度は薄くすることができ、逆にアンカー化合物の反応性が悪い場合や処理時間を短くしたい場合には、濃度を高くする必要がある。典型的には、0.1重量%～5重量%程度の濃度が適当である。アンカー化合物の蒸気圧が高い場合には、アンカー化合物の入った密閉容器に基体を入れておくだけで、基体表面にアンカー化合物の蒸気が到達するため、アンカー化合物を固定することができる。

【0021】次に、アンカー化合物を表面に固定した基体の上に樹脂を形成する。樹脂を形成するには、樹脂の前駆体を前記基体の表面に配し、加熱等の処理により樹脂化させるのが一般的な方法である。樹脂の前駆体とは、樹脂のモノマーや熱硬化性樹脂の硬化前のプレポリマー等である。これらの樹脂のなかで、溶媒に溶かすことにより流動化する場合には、前駆体を適当な溶媒で希釈し、基体表面に塗布する。溶媒は樹脂前駆体を溶解できるものであればよく、メタノール、エタノール、プロパノール、アセトン、テトラヒドロフラン、クロロホルム、トルエン、キシレン、グリコールエーテル類、クレゾール、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、N-メチルピロリドンまたはフェノール等が好適に使用できる。濃度は、樹脂の種類、目的とする絶縁膜の厚さによって異なる。絶縁膜を薄くしたい場合や、樹脂前駆体の粘度が高い場合には、濃度は低いことが望ましい。逆に膜を厚くしたい場合や前駆体の粘度が低い場合には、濃度を高くする必要がある。

【0022】特に、樹脂前駆体として樹脂のモノマーを用いた場合には、モノマー自身の粘度が20センチポイズ以下になることが多く、このような場合には溶媒で希釈せずモノマーそのものを塗布できる。また、樹脂が加熱によって流動する場合には、樹脂そのものを加熱して流動化したものを樹脂前駆体として使用できる。基体上に塗布した樹脂の前駆体を樹脂化するには、最も一般的には加熱する方法が用いられる。加熱の温度や時間は用いる樹脂の前駆体によって異なるが、例えばポリエステルイミド樹脂の場合には、400℃で30秒間程度の処理で樹脂化が完了する。また、樹脂の前駆体が光硬化性

を有する場合には、紫外線を照射する等の方法によっても樹脂化できる。

【0023】

【実施例】以下に具体的な実施例を挙げて、本発明をより詳細に説明する。

《実施例1》厚さ1mmの銅板を3cm角にカットし、試験片とした。この試験片を1規定希塩酸で洗浄し、1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリチオールを1重量%加えたエタノールに5分間浸した。その後、試験片を引き上げ、乾燥させた後、ポリエステルイミド塗料（第一電工社製）をロールコートで塗布し、300℃で10分間加熱した。得られた被膜の厚さは1μmであった。得られた皮膜の模式図を図1に示す。1は、導体基板を表す。この導体基板上に、導体の金属-硫黄結合によりトリアジン化合物からなる第1の層が固定されている。この第1の層上に、前記トリアジン化合物と共有結合することにより樹脂からなる第2の層が固定されている。この被膜上に、面積が1cm²の金電極を蒸着し、金電極と銅板間の絶縁抵抗を測定したところ、 $5.6 \times 10^8 \Omega$ （膜の体積抵抗 $5.6 \times 10^{12} \Omega \text{ cm}$ ）であった。

【0024】《実施例2》実施例1と同様に銅板をカットし、試験片とし、希塩酸で洗浄し、1, 3, 5-トリアジン-2, 4, 6-トリチオールを1重量%加えたエタノールに5分間浸した。その後、試験片を引き上げ、エタノールで洗浄した後、乾燥させ、ポリエステルイミド塗料（第一電工社製）をメタクレゾールで3倍に希釈したものをスピコート法で塗布し、300℃で10分間加熱した。得られた被膜の厚さは0.1μmであった。そして、実施例1と同様にして、金電極と銅板間の絶縁抵抗を測定したところ、 $2.3 \times 10^7 \Omega$ （膜の体積抵抗 $2.3 \times 10^{12} \Omega \text{ cm}$ ）であった。

【0025】《実施例3》スライドガラスに金を厚さ約100nm蒸着したものを試験片とした。この試験片を1, 6-ジメルカプトヘキサンを1重量%加えたエタノールに5分間浸した。その後、試験片を引き上げ、エタノールで洗浄した後、乾燥させ、ポリアミドイミド系ワニス（日立化成社製）をロールコートで塗布し、300℃で10分間加熱した。得られた被膜の厚さは1μmであった。この被膜上に、面積が1cm²の金電極を蒸着し、金電極とスライドガラス上の金層の間の絶縁抵抗を測定したところ、 $8.6 \times 10^8 \Omega$ （膜の体積抵抗 $8.6 \times 10^{12} \Omega \text{ cm}$ ）であった。

【0026】《実施例4》厚さ1mmのニッケル板を3cm角にカットし、試験片とした。この試験片を1規定希塩酸で洗浄し、ピロメリット酸を1重量%加えたテトラヒドロフランに5分間浸した。その後、試験片を引き上げ、テトラヒドロフランで洗浄した後、乾燥させ、ポリエステルイミド塗料（第一電工社製）をロールコートで塗布し、300℃で10分間加熱した。得られた被膜

の厚さは $1\mu\text{m}$ であった。この被膜上に面積が 1cm^2 の金電極を蒸着し、金電極とニッケル板間の絶縁抵抗を測定したところ、 $3.2 \times 10^8 \Omega$ (膜の体積抵抗 $3.2 \times 10^{12} \Omega\text{cm}$) であった。

【0027】《比較例1》実施例1と同様に銅板をカットし、試験片とした。この試験片を1規定希塩酸で洗浄し、ポリエステルイミド塗料（第一電工社製）をロールコータで塗布し、 300°C で10分間加熱した。得られた被膜の厚さは $1\mu\text{m}$ であった。そして、実施例1と同様にして、金電極と銅板間の絶縁抵抗を測定したところ、 $7.8 \times 10^7 \Omega$ (膜の体積抵抗 $7.8 \times 10^{11} \Omega\text{cm}$) であった。

【0028】《比較例2》実施例1と同様に銅板をカットし、試験片とした。この試験片を1規定希塩酸で洗浄し、ポリエステルイミド塗料（第一電工社製）をメタクレゾールで3倍に希釈したものをスピンコート法で塗布し、 300°C で10分間加熱した。得られた被膜の厚さは $0.1\mu\text{m}$ であった。そして、実施例1と同様にし、金電極と銅板間の絶縁抵抗を測定したところ、 $3. \times$

$8 \times 10^6 \Omega$ (膜の体積抵抗 $3.8 \times 10^{10} \Omega\text{cm}$) であった。以上の結果から、本発明の絶縁膜が従来法によるものよりもはるかに高抵抗であり、絶縁能が高いことが示された。

【0029】

【発明の効果】本発明の絶縁膜は、金属表面に化学結合によって固定されているので、膜厚を薄くしてもピンホールが発生しにくく、絶縁性が良好な被膜である。よって、電子部品やコイル、モータ等の絶縁膜として好適に利用できる。また、コンデンサの誘電体としても利用できる。さらに、本発明の絶縁膜製造方法によれば、上記の絶縁膜を合理的に製造できる。

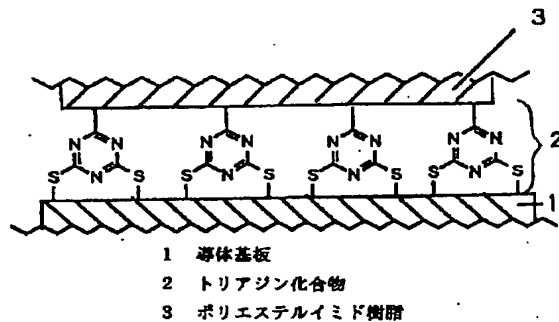
【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の一実施例における絶縁膜の構造を示す模式図である。

【符号の説明】

- 1 導体基板
- 2 トリアジン化合物
- 3 ポリエステルイミド樹脂

【図1】



フロントページの続き

(72)発明者 竹沢 弘輝
大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器
産業株式会社内